Un TP d'analyse qualitative et quantitative de différents ions…

… sans aucune solution préparée!

Les séances de travaux pratiques en chimie générale (ou minérale) se déroulent bien souvent de la manière suivante : après un éventuel rappel de cours sur les notions utiles à la réalisation du TP, les étudiants se doivent de suivre un protocole déjà établi afin de déterminer les concentrations de mélanges par différentes méthodes. Les étudiants connaissent quels sont les ions qui composent cette solution, la concentration approximative de ces ions ainsi que la méthode à suivre pour les titrer (puisque les modes opératoires sont fournis).

De plus, toutes les solutions titrantes, les indicateurs colorés éventuels, les appareils de mesure… sont également fournis : les étudiants ne se posent donc jamais la question du choix des réactifs titrants, de leur légitimité, de leur concentration, de la manière dont on fabrique ces solutions… Enfin, exceptés certains TP de "révisions" ou d'annales d'examens, les séances de travaux pratiques sont souvent "à thème" (redox, pHmétrie, compléxométrie…), ce qui contribue à faire perdurer le cloisonnement que voit les étudiants entre les différents chapitres ou les différentes techniques de dosage.

La proposition de TP qui suit, améliorable sur bien des points, constitue une séance qui mêle à la fois l'analyse qualitative, la détermination approximative des concentrations, la préparation de solutions (titrées et titrantes), la mise en place des protocoles, la validation des résultats par recoupement entre les différentes méthodes et enfin une critique des résultats obtenus. Elle s'inscrit parfaitement dans le cadre d'une manipulation de fin d'année[1] (aussi bien de première année que de seconde année, le choix dans les techniques utilisables étant alors plus grand).

Présentation du TP 2

Enoncé du TP 2

Déroulement de la séance 5

Discussion 5

Résultats 6

Conclusion, améliorations… 8

[1] Ce TP a été réalisé par une classe de BTS chimiste à la fin de la première année (ENCPB – promotion 2007-2008).

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

Présentation du TP

Le déroulement de la séance se passe ainsi :

- le groupe de TP (une quinzaine d'étudiants) est divisé en deux sous-groupes,
- chaque sous-groupe fabrique indépendamment une solution contenant entre deux et quatre ions différents, à une concentration précise (préparation par pesée). Le choix de cette solution se fait à partir d'un tableau qui propose un certain nombre de mélanges possibles (cf. énoncé ; ces mélanges évitent des réactions entre réactifs. Il est également possible d'envisager des réactions entre réactifs),
- les deux sous-groupes s'échangent alors leur solution et l'objectif est simple : déterminer quels sont les ions présents et en quelle quantité, le plus précisément possible.

La difficulté réside dans le fait que les étudiants ne sont guidés à aucun moment : choix des réactifs titrants, concentrations de ces réactifs (ce qui pose un véritable problème!), quantité de solution à prélever pour faire les tests, les essais, les dosages…, choix de la méthode de dosage.

Enoncé du TP

Voici , page suivante, l'énoncé fourni aux étudiants.

Analyse qualitative et quantitative d'un mélange inconnu

Avant la séance :

- Diviser le groupe de TP en deux sous-groupes, chaque groupe désignant un responsable (qui devra collecter les résultats de son groupe, éventuellement répartir les taches…),

- choisir parmi les différents mélanges proposés un mélange et un ordre de grandeur des masses à peser pour préparer 500 mL d'une solution (**les concentrations molaires de chacun des deux produits choisis devront être comprises entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} $mol.L^{-1}$**),

- préparer une série de tests qualitatifs permettant d'identifier le plus rapidement possible les différents ions afin de trouver quel est le mélange préparé par l'autre groupe,

- préparer pour chaque ion les différentes méthodes de dosages vues lors de l'année de TP (donc il va falloir réviser un peu…).

Pendant la séance :

- Préparation de 500 mL de solution (demander les produits + peser + compléter la fiole fournie).

☞ *La préparation devra se faire en **20 minutes** maximum.*

Tests qualitatifs

- déterminer les ions présents (en tube à essai, avec quelques gouttes de mélange)

- proposer à l'autre groupe le mélange que vous pensez avoir reconnu

- si la proposition est correcte, déterminer un ordre de grandeur de la concentration en chacun de ces ions en pratiquant un essai à la goutte (10 gouttes de solution + 1 goutte d'indicateur : doser goutte à goutte avec le réactif)

Titrages :

- préparer les solutions titrantes à partir des solutions commerciales en tenant compte des Risques et des consignes de Sécurité. Etiqueter les flacons en mentionnant les Pictogrammes[2,3] et phrases R&S.

- Etalonner ces solutions.

---

[2] A propos de l'étiquetage des flacons, voir la nouvelle norme, le « Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques » : http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier%20SGH/$File/Visu.html

[3] Ne pas oublier que la nature du pictogramme dépend de la concentration.

- Doser la solution (S) [si possible, plusieurs méthodes par ion].
- Calculer les concentrations exactes.
- Proposer à l'autre groupe une masse pour chacun des solides pesés.

> ☞ *Ne pas attendre d'avoir étalonné une solution pour l'utiliser pour un dosage.*
> ☞ *Préparer des quantités suffisantes de solutions titrantes.*
> ☞ *Ne pas négliger les méthodes spectroscopiques ni l'utilisation des résines !*
> ☞ *Chaque étudiant doit toujours être occupé.*
> ☞ *Lors des préparations des mélanges, dans de nombreux cas l'utilisation d'un acide sera nécessaire pour la dissolution. Attention à choisir entre H_2SO_4 et HCl selon les autres ions présents dans le mélange.*

Tests qualitatifs :

Ion	Caractéristique/test
Mg^{2+}	Précipité blanc de $Mg(OH)_2$ à pH très basique.
Al^{3+}	Précipité blanc de $Al(OH)_3$ avec ajout de soude qui se dissout en $Al(OH)_4^-$ avec un excès de soude.
Cl^-	Précipité blanc avec Ag^+ (noircit à la lumière).
Ca^{2+}	Précipité blanc avec oxalate d'ammonium : $Ca_2C_2O_4$ et avec la soude.
Cr^{3+}	- Couleur verte de la solution. - Ajout de soude : précipité vert de $Cr(OH)_3$ - Excès de soude : solution verte (CrO_2^-). - Ajout d'eau oxygénée : solution jaune (CrO_4^{2-}).
$Cr_2O_7^{2-}$	- Solution orange.
Mn^{2+}	- Ajout d'ions periodate : milieu devient violet (MnO_4^-) (pH acide, Δ).
Fe^{2+}	- Ajout de soude : précipité vert. - Ajout de $K_3(FeCN_6)$: précipité bleu de $Fe_3(FeCN_6)_2$. - Ajout d'orthophénathroline : le milieu devient rouge.
Fe^{3+}	- Solution jaune pâle. - Ajout de soude : précipité rouille. - Ajout de SCN^- : précipité rouge sang.
Ni^{2+}	- Complexe bleu en présence d'ammoniac. - Précipité vert pâle en présence de soude.
Zn^{2+}	- Ajout de soude : précipité blanc de $ZnOH_2$. - Excès de soude : dissolution en $Zn(OH)_4^{2-}$.
Br^-	- Forme un précipité jaune pâle avec Ag^+.
Ag^+	- Ajout de Cl^- : précipité blanc qui noircit à la lumière. - Ajout de Br^- : précipité jaune pâle. - Ajout de I^- : précipité jaune orangé. - Ajout de CrO_4^{2-} : précipité rouge. - Ajout de soude : précipité brun.
I^-	- Ajout d'Ag^+ : précipité jaune.
Cu^{2+}	- Solution bleue. - Ajout de NH_3 : complexe bleu intense. - Ajout de OH^- : précipité bleu.
SO_4^{2-}	- Ajout d'ions Ba^{2+} : précipité blanc de $BaSO_4$.

Mélanges proposés :

Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5
- Sel de Mohr - $FeCl_3$	- $FeCl_2$ - $FeCl_3$	- $FeCl_3$ - $ZnCl_2$	- $FeCl_2$ - $ZnCl_2$	- Sel de Mohr - $ZnCl_2$
Mélange 6	**Mélange 7**	**Mélange 8**	**Mélange 9**	**Mélange 10**
- HCl - $FeCl_2$	- HCl - $FeCl_3$	- $MnCl_2$ - $MnSO_4$	- $FeCl_3$ - $CaCl_2$	- $CuSO_4$ - $ZnSO_4$
Mélange 11	**Mélange 12**	**Mélange 13**	**Mélange 14**	**Mélange 15**
- NaCl - NaBr	- $NiSO_4$ - $NiCl_2$	- $MgSO_4$ - $MnSO_4$	- $FeCl_3$ - $MnCl_2$	- $CuCl_2$ - $ZnCl_2$

Déroulement de la séance

Le groupe ayant réalisé ce TP était constitué de 16 étudiants de première année de BTS chimiste et la séance de TP durait 4 heures. L'énoncé du TP a été fourni aux étudiants quelques jours avant le TP, de manière à laisser le temps de choisir la solution à préparer, de revoir les techniques vue au cours de l'année et d'élaborer une stratégie expérimentale visant à déterminer le plus rapidement possible quelle était la solution choisie par l'autre groupe.

Une fois les solutions préparées et échangées, les deux groupes ont commencé les tests qualitatifs (les solutions pour les tests étaient fournies dans des flacons compte-gouttes). La détermination des mélanges faite, chaque groupe s'est alors organisé en sous-groupes (fabrications de solutions titrantes, étalonnages de ces solutions, mise en place des méthodes de dosages).

Les dosages terminés, les résultats ont été proposés et validés environ un quart d'heure avant la fin de la séance.

Discussion

Ce TP s'est globalement très bien déroulé. Le début de la séance (préparation des solutions et analyse qualitative) n'a pas posé de véritable problème. Les organigrammes d'analyse qualitative qu'avaient préparés les étudiants ont été efficaces. Les solutions préparées ont été les mélanges 11 et 12 (NaCl/NaBr et $NiSO_4$/$NiCl_2$).

En revanche, dès qu'il a fallu commencer à déterminer une concentration approximative des ions, donc à préparer des solutions de concentrations approximatives mais sans concentration imposée par un professeur, cela à commencer à se compliquer. Et cela s'est aggravé lorsqu'il a fallu passer au quantitatif! Habituellement, les volumes à prélever (prise d'essai appelée traditionnellement E), les fioles utilisées (capacité appelée traditionnellement U), les volumes

équivalents approximatifs…, tout est connu. Une liberté totale dans le choix du matériel à déstabilisé beaucoup d'étudiants. Ici, il fallait choisir, d'où un doute permanent (ai-je fait le bon choix ?). La question qui revenait régulièrement était "Dans la formule, je mets quoi pour U? pour E? pour V? Pour m?".

Autre source de problème : les volumes de solutions à préparer. Les réactifs titrant étaient à préparer à partir de solutions commerciales (pour les acides et bases, ce sont les solutions concentrées) et de solides (par exemple pour l'EDTA disodique) : la préparation de solution devait donc être précédée de calculs (concentration de ces solutions commerciales, facteur de dilution à imposer…) mais tout cela avec un certain bon sens : est-ce nécessaire de préparer 1 L de solution, si seulement 100 mL suffisent ? Il fallait cependant prévoir assez de solution pour les tests, les dosages et les étalonnages de ces solutions.

C'est à ce moment que l'on s'aperçoit que de simples calculs (!) de dilution ne sont pas forcément assimilés. De plus, l'accent peut être mis sur la sécurité : manipuler des solutions à 0,1 $mol.L^{-1}$ ne nécessite pas les mêmes conditions de sécurité que de manipuler les solutions concentrées (entre 10 et 15 $mol.L^{-1}$) : le port des gants devient obligatoire, les dilutions sont plus exothermiques…

Pour les deux sous-groupes, l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions s'est révélée nécessaire : il a donc fallu préparer la résine (prélèvement des « billes », mise en colonne, choix approximatif des quantités…). Cette partie pourrait être complétée par des calculs (nombre d'ions échangeables par unité de masse de résine, calcul de la masse minimale à utiliser…).

Enfin, l'organisation et le travail en équipe prennent une dimension importante dans cette séance de TP. Chaque groupe est "encadré" par un responsable qui doit répartir les taches (titrages, étalonnages) et valider les choix de son équipe (techniques de dosages (volumétrie, instrumenatle ou non), concentrations des solutions, validation des calculs…). Cela nécessite de connaître, ou d'avoir en tête, toutes les techniques vues en cours d'année, et, le cas échéant (cas de deux titrages donnant des résultats très différents), de choisir quelle méthode (ou quel opérateur) est plus précis(e) qu'un(e) autre (ce qui peut porter à discussion, l'essentiel étant d'y réfléchir…).

Avant de donner les résultats obtenus, notons que les concentrations des ions devaient êtres compris entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} $mol.L^{-1}$: ceci dans un but de gain de temps, la séance ne durant que 4 heures. Mais un facteur 10 entre les concentrations les plus faibles et les plus élevées ne rend pas pour autant le TP plus facile…

Résultats

Voici les résultats obtenus pour l'un des groupes.

Le mélange à analyser était incolore, ce qui élimine un certain nombre de mélanges possibles… (une difficulté supplémentaire consisterait à autoriser l'ajout d'un indicateur coloré). L'ajout de soude ne donne aucun précipité, ce qui laisse le choix entre les mélanges 8 et 11. L'ajout d'ions Ba^{2+} ne provoque aucune réaction : le mélange obtenu est alors le n°8.

Mélange 8	Mélange 11
- $MnCl_2$ - $MnSO_4$	- NaCl - NaBr

Le dosage des ions halogénures s'est fait à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée par pesée de NaCl). Les méthodes de dosages utilisées ont été la méthode de Mohr, la méthode de Charpentier-Volhard (solution de KSCN préparée par pesée) et un dosage par le nitrate d'argent, mais suivi par potentiométrie. Les méthodes donnent respectivement comme résultats :

$$C_{tot} = 0{,}0303 \pm 0{,}0005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{tot} = 0{,}0295 \pm 0{,}0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_{tot} = 0{,}0299 \pm 0{,}0005 \text{ mol.L}^{-1}$$

Seule la potentioargentimétrie permet de différencier les deux halogènes :

$$C_{Br^-} = 0{,}00562 \pm 0{,}00009 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_{Cl^-} = 0{,}0243 \pm 0{,}0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour corroborer ces résultats (concentration en ions sodium, soit la concentration totale en ions halogénures), une résine échangeuse d'ions a été utilisée. Malheureusement, les résultats obtenus n'avaient aucun sens (la manipulation étant longue, il n'a pas été possible d'en réaliser une seconde). Les masses proposées par ce groupes étaient donc : m_{NaBr} =0,2891 g et m_{NaCl} = 0,7100 g.

Les masses réellement pesées étaient m_{NaBr} =0,3447 g et m_{NaCl} = 0,6867 g, soit un écart relatif de 15 % pour NaBr et de 5% pour NaCl. Les résultats sont tout à fait acceptables dans la mesure où une seule méthode de dosage a permis de calculer la masse de NaBr.

Pour le second groupe :

Après différents tests (soude, ammoniac, nitrate d'argent, nitrate de baryum), le groupe en a conclu que le mélange à analyser était le 12 :

Mélange 12
- $NiSO_4$ - $NiCl_2$

Le dosage des ions nickel(II) s'est fait par une solution d'EDTA (préparée par pesée - l'étalonnage n'est donc pas nécessaire, mais il a tout de même été réalisé) et le suivi a été colorimétrique. Ces ions ont aussi été dosés à l'aide d'une résine échangeuse d'ions (dosage acido-basique des ions H^+ par suivi pHmétrique). Le dosage des ions sulfate a nécessité l'emploi d'une solution de nitrate de baryum (préparée par pesée, non étalonnée). Le titrage a donc été un titrage par précipitation, suivi par conductimétrie. Enfin, le dosage des ions chlorure a été réalisé par une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée) et a été suivi par potentioargentimétrie.

Les résultats obtenus pour ce groupe sont un peu plus éloignés : les écarts relatifs pour les trois ions sont compris entre 10 et 20 %. En effet, la potentioargentimétrie donne un résultat assez éloigné, et aucun autre dosage n'a été mis en œuvre pour corroborer celui-ci. Un dosage

colorimétrique (Mohr et/ou Charpentier-Volhard) aurait été appréciable : on voit ici l'importance d'un superviseur pour vérifier que toutes les possibilités sont bien exploitées.

Conclusion, améliorations…

Le bilan de cette séance de TP, testée pour la première fois, est donc plutôt positif et encourageant. Plusieurs pistes peuvent être maintenant développées pour rendre ce TP plus complet. Le premier point à développer est bien entendu le nombre de mélanges et le nombre d'ions différents par mélange. Les principales difficultés étant que les mélanges doivent être stables (pas de précipitation, pas de complexation entre les ions présents) et surtout qu'il doit être possible de les différencier par des tests simples.

La difficulté peut être accrue en ajoutant un indicateur coloré à la solution, en proposant des mélanges dont les espèces réagissent entre elles (si possible de manière quantitatives : il faut aussi qu'il soit possible de remonter aux espèces initiales, peut-être par les contre ions…), en élargissant la gamme de concentrations… Enfin, les techniques de dosage utilisées peuvent elles aussi compléter le TP : pourquoi ne pas le faire en seconde année et ajouter les techniques électrochimiques?

Notons enfin une chose sur l'aspect qualitatif des tests. Cette technique disparaît peu à peu (tout du moins en section de technicien supérieur chimiste) : il est vrai que les techniques contemporaines sont très importantes et que les étudiants doivent les connaître (chromatographie ionique, techniques chromatographiques couplées à de la spectrométrie de masse…), mais les tests simples de reconnaissance des ions usuels ne doivent pas être oubliés. Ils font partie intégrante de la culture que doit posséder un chimiste[4].. La partie qualitative abordée ici n'est pas de la "vraie" chimie qualitative : les précipités n'ont pas été isolés par décantation ou centrifugation, ils n'ont pas été lavés plusieurs fois… le but ici était juste de rappeler que cette chimie existe toujours.

[4] Dans de nombreux secteurs, les techniques d'analyse qualitative se pratiquent encore. Citons notamment les tests de pollution d'une eau (tests portables utilisés sur le terrain), l'analyse dans un contexte archéologique, historique et de restauration etc.